

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005134

International filing date: 22 March 2005 (22.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-304543  
Filing date: 19 October 2004 (19.10.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 02 June 2005 (02.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

12. 5. 2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年 1 0 月 1 9 日  
Date of Application:

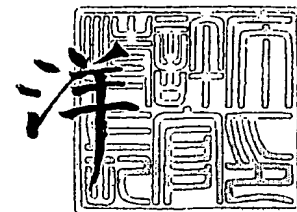
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 3 0 4 5 4 3  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 3 0 4 5 4 3 ]

出      願      人            信越化学工業株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年   3 月   1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号   出証特 2 0 0 5 - 3 0 1 6 2 3 5

【書類名】 特許願  
【整理番号】 16429  
【提出日】 平成16年10月19日  
【あて先】 特許庁長官 小川 洋 殿  
【国際特許分類】 C22C 38/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 福井県武生市北府 2 - 1 - 5 信越化学工業株式会社 磁性材料  
                        研究所内  
    【氏名】 中村 元  
【発明者】  
    【住所又は居所】 福井県武生市北府 2 - 1 - 5 信越化学工業株式会社 磁性材料  
                        研究所内  
    【氏名】 廣田 晃一  
【発明者】  
    【住所又は居所】 福井県武生市北府 2 - 1 - 5 信越化学工業株式会社 磁性材料  
                        研究所内  
    【氏名】 美濃輪 武久  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000002060  
    【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100079304  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 小島 隆司  
    【電話番号】 03-3545-6454  
    【連絡先】 担当  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100114513  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 重松 沙織  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100120721  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 小林 克成  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100124590  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 石川 武史  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 003207  
    【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

$R^1$ -Fe-B系組成 ( $R^1$ はY及びScを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上) からなる焼結磁石体を、最大部の寸法が20mm以下で且つ磁気異方性化した方向の寸法が2mm以下に加工された形状に形成し、 $R^2$ の酸化物、 $R^3$ のフッ化物、 $R^4$ の酸フッ化物から選ばれる1種又は2種以上 ( $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ はY及びScを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上) からなり、平均粒子径が100 $\mu$ m以下の粉末を上記加工磁石の表面から距離1mm以内の磁石を取り囲む空間内に平均的な占有率で10%以上存在させ、この状態で上記加工磁石の焼結温度以下の温度で真空又は不活性ガス中において1分～10時間の熱処理を施すことにより、上記粉体に含まれていた $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ の1種又は2種以上を当該磁石に吸収させることを特徴とする希土類永久磁石材料の製造方法。

## 【請求項 2】

上記吸収処理後、更に低温で時効処理を施すことを特徴とする請求項1記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

## 【請求項 3】

$R^2$ の酸化物、 $R^3$ のフッ化物、 $R^4$ の酸フッ化物から選ばれる1種又は2種以上 ( $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ はY及びScを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上) の $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ に20原子%以上のDy又はTbの1種以上が含まれることを特徴とする請求項1又は2記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

## 【請求項 4】

$R^2$ の酸化物、 $R^3$ のフッ化物、 $R^4$ の酸フッ化物から選ばれる1種又は2種以上 ( $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ はY及びScを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上) からなる平均粒子径が100 $\mu$ m以下の粉末を水系又は有機系の溶媒に分散させたスラリーとして前記空間内に存在させることを特徴とする請求項1、2又は3記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

## 【請求項 5】

上記形状に加工された焼結磁石体を、上記粉末処理前に、アルカリ、酸又は有機溶剤のいずれか1種以上により洗浄することを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

## 【請求項 6】

上記形状に加工された焼結磁石体の表面層を、上記粉末処理前に、ショットブラストで除去することを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

## 【請求項 7】

最終処理として、アルカリ、酸又は有機溶剤のいずれか1種以上による洗浄処理、研削処理、又はメッキもしくは塗装処理を行うことを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】希土類永久磁石材料の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、焼結磁石体の残留磁束密度の低減を抑制しながら保磁力を増大させた R-F e-B 系永久磁石の製造方法に関し、特に小型あるいは薄型用高性能希土類永久磁石材料の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

Nd-F e-B 系永久磁石は、その優れた磁気特性のために、ますます用途が広がってきている。近年、磁石を応用したコンピュータ関連機器や CD プレーヤー、DVD プレーヤー、携帯電話をはじめとする電子機器の軽薄短小化、高性能化、省エネルギー化に伴い、Nd-F e-B 系磁石、中でも特に小型あるいは薄型の Nd-F e-B 系焼結磁石の高性能化が要求されている。

【0003】

磁石の性能の指標として、残留磁束密度と保磁力の大きさを挙げることができる。Nd-F e-B 系焼結磁石の残留磁束密度増大は、Nd<sub>2</sub>F e<sub>14</sub>B 化合物の体積率増大と結晶配向度向上により達成され、これまでに種々のプロセスの改善が行われてきている。保磁力の増大に関しては、結晶粒の微細化を図る、Nd 量を増やした組成合金を用いる、あるいは効果のある元素を添加する等、様々なアプローチがある中で、現在最も一般的な手法は Dy や Tb で Nd の一部を置換した組成合金を用いることである。Nd<sub>2</sub>F e<sub>14</sub>B 化合物の Nd をこれらの元素で置換することで、化合物の異方性磁界が増大し、保磁力も増大する。一方で、Dy や Tb による置換は化合物の飽和磁気分極を減少させる。従って、上記手法で保磁力の増大を図る限りでは残留磁束密度の低下は避けられない。

【0004】

Nd-F e-B 磁石は、結晶粒界面で逆磁区の核が生成する外部磁界の大きさが保磁力となる。逆磁区の核生成には結晶粒界面の構造が強く影響しており、界面近傍における結晶構造の乱れが磁氣的な構造の乱れを招き、逆磁区の生成を助長する。本発明者らは、結晶粒の界面近傍のみにわずかな Dy や Tb を濃化させ、界面近傍のみの異方性磁界を増大させることで、残留磁束密度の低下を抑制しつつ保磁力を増大できることを見出している（特許文献 1）。更に、Nd<sub>2</sub>F e<sub>14</sub>B 化合物組成合金と、Dy あるいは Tb に富む合金を別に作製した後に混合して焼結する製造方法を確立している（特許文献 2）。この方法では、Dy あるいは Tb に富む合金は焼結時に液相となり、Nd<sub>2</sub>F e<sub>14</sub>B 化合物を取り囲むように分布する。その結果、化合物の粒界近傍でのみ Nd と Dy あるいは Tb が置換され、残留磁束密度の低下を抑制しつつ効果的に保磁力を増大できる。

【0005】

これとは別に、焼結磁石を小型に加工した後、磁石表面に Dy や Tb をスパッタによって被着させ、磁石を熱処理することにより、粒界部にのみ Dy や Tb を拡散させて保磁力を増大させる方法が報告されている（非特許文献 1, 2）。この方法では、更に効率的に Dy や Tb を粒界に濃化できるため、残留磁束密度の低下をほとんど伴わずに保磁力を増大させることが可能である。また、磁石の比表面積が大きい、即ち磁石体が小さいほど供給される Dy や Tb の量が多くなるので、この方法は小型あるいは薄型の磁石へのみ適用可能である。しかし、スパッタによる金属膜の被着には生産性が悪いという問題があった。

【特許文献 1】特公平 5-31807 号公報

【特許文献 2】特開平 5-21218 号公報

【非特許文献 1】K. T. Park, K. Hiraga and M. Sagawa, "Effect of Metal-Coating and Consecutive Heat Treatment on Coercivity of Thin Nd-F e-B Sintered Magnets", Pr

ceedings of the Sixteen International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, Sendai, p. 257 (2000)

【非特許文献2】町田憲一、川寄尚志、鈴木俊治、伊東正浩、堀川高志、“Nd-Fe-B系焼結磁石の粒界改質と磁気特性”、粉体粉末冶金協会講演概要集 平成16年度春季大会、p. 202

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上述した従来の問題点に鑑みなされたもので、保磁力の大きな小型あるいは薄型の $R^1$ -Fe-B系焼結磁石（ $R^1$ はY及びScを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上）を高い生産性をもって製造する方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、Nd-Fe-B系焼結磁石に代表される $R^1$ -Fe-B系焼結磁石に対し、 $R^2$ の酸化物、 $R^3$ のフッ化物、 $R^4$ の酸フッ化物から選ばれる1種又は2種以上からなる粉末（なお、 $R^1 \sim R^4$ はY及びScを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上）を磁石表面近くの空間内に存在させた状態で加熱することで、粉末に含まれていた $R^2$ 、 $R^3$ 又は $R^4$ が磁石体に吸収され、残留磁束密度の減少を著しく抑制しながら保磁力を増大し得ることを見出し、本発明を完成したものである。

【0008】

即ち、本発明は、以下の希土類永久磁石材料の製造方法を提供する。

(1)  $R^1$ -Fe-B系組成（ $R^1$ はY及びScを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上）からなる焼結磁石体を、最大部の寸法が20mm以下で且つ磁気異方性化した方向の寸法が2mm以下に加工された形状に形成し、 $R^2$ の酸化物、 $R^3$ のフッ化物、 $R^4$ の酸フッ化物から選ばれる1種又は2種以上（ $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ はY及びScを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上）からなり、平均粒子径が $100\mu\text{m}$ 以下の粉末を上記加工磁石の表面から距離1mm以内の磁石を取り囲む空間内に平均的な占有率で10%以上存在させ、この状態で上記加工磁石の焼結温度以下の温度で真空又は不活性ガス中において1分～10時間の熱処理を施すことにより、上記粉末に含まれていた $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ の1種又は2種以上を当該磁石に吸収させることを特徴とする希土類永久磁石材料の製造方法。

(2) 上記吸収処理後、更に低温で時効処理を施すことを特徴とする(1)記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

(3)  $R^2$ の酸化物、 $R^3$ のフッ化物、 $R^4$ の酸フッ化物から選ばれる1種又は2種以上（ $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ はY及びScを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上）の $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ に20原子%以上のDy又はTbの1種以上が含まれることを特徴とする(1)又は(2)記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

(4)  $R^2$ の酸化物、 $R^3$ のフッ化物、 $R^4$ の酸フッ化物から選ばれる1種又は2種以上（ $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ はY及びScを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上）からなる平均粒子径が $100\mu\text{m}$ 以下の粉末を水系又は有機系の溶媒に分散させたスラリーとして前記空間内に存在させることを特徴とする(1)、(2)又は(3)記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

(5) 上記形状に加工された焼結磁石体を、上記粉末処理前に、アルカリ、酸又は有機溶剤のいずれか1種以上により洗浄することを特徴とする(1)～(4)のいずれか1項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

(6) 上記形状に加工された焼結磁石体の表面層を、上記粉末処理前に、ショットブラストで除去することを特徴とする(1)～(4)のいずれか1項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

(7) 最終処理として、アルカリ、酸又は有機溶剤のいずれか1種以上による洗浄処理、研削処理、又はメッキもしくは塗装処理を行うことを特徴とする(1)～(6)のいずれか1項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、高い残留磁束密度と高い保磁力を有する高性能な小型あるいは薄型の永久磁石を高い生産性を持って提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明は、高い残留磁束密度と大きな保磁力を有する小型あるいは薄型の $R^1-Fe-B$ 系焼結磁石材料の製造方法に関するものである。

【0011】

ここで、 $R^1-Fe-B$ 系焼結磁石体は、常法に従い、母合金を粗粉碎、微粉碎、成形、焼結させることにより得ることができる。

【0012】

この場合、母合金には、 $R^1$ 、 $Fe$ 、 $B$ を含有する。 $R^1$ は $Y$ 及び $Sc$ を含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上で、具体的には $Y$ 、 $Sc$ 、 $La$ 、 $Ce$ 、 $Pr$ 、 $Nd$ 、 $Sm$ 、 $Eu$ 、 $Gd$ 、 $Tb$ 、 $Dy$ 、 $Ho$ 、 $Er$ 、 $Yb$ 及び $Lu$ が挙げられ、好ましくは $Nd$ 、 $Pr$ 、 $Dy$ を主体とする。これら $Y$ 及び $Sc$ を含む希土類元素は合金全体の10～12原子%、特に12～15原子%であることが好ましく、更に好ましくは $R^1$ 中に $Nd$ と $Pr$ あるいはそのいずれか1種を10原子%以上、特に50原子%以上含有することが好適である。 $B$ は3～15原子%、特に4～8原子%含有することが好ましい。その他、 $Al$ 、 $Cu$ 、 $Zn$ 、 $In$ 、 $Si$ 、 $P$ 、 $S$ 、 $Ti$ 、 $V$ 、 $Cr$ 、 $Mn$ 、 $Ni$ 、 $Ga$ 、 $Ge$ 、 $Zr$ 、 $Nb$ 、 $Mo$ 、 $Pd$ 、 $Ag$ 、 $Cd$ 、 $Sn$ 、 $Sb$ 、 $Hf$ 、 $Ta$ 、 $W$ の中から選ばれる1種又は2種以上を0～11原子%、特に0.1～5原子%含有してもよい。残部は $Fe$ 又は $C$ 、 $N$ 、 $O$ 等の不可避免的な不純物であるが、 $Fe$ は50原子%以上、特に65原子%以上含有することが好ましい。また、 $Fe$ の一部、例えば $Fe$ の0～40原子%、特に0～15原子%を $Co$ で置換しても差支えない。

【0013】

母合金は原料金属あるいは合金を真空あるいは不活性ガス、好ましくは $Ar$ 雰囲気中で溶解したのち、平型やブックモールドに鑄込む、あるいはストリップキャストにより鑄造することで得られる。また、本系合金の主相である $R_2Fe_{14}B$ 化合物組成に近い合金と焼結温度で液相助剤となる $R$ リッチな合金とを別々に作製し、粗粉碎後に秤量混合する、いわゆる2合金法も本発明には適用可能である。但し、主相組成に近い合金に対して、鑄造時の冷却速度や合金組成に依存して $\alpha-Fe$ が残存し易く、 $R_2Fe_{14}B$ 化合物相の量を増やす目的で必要に応じて均質化処理を施す。その条件は真空あるいは $Ar$ 雰囲気中で700～1,200℃で1時間以上熱処理する。液相助剤となる $R$ リッチな合金については上記鑄造法のほかに、いわゆる液体急冷法も適用できる。

【0014】

上記合金は、通常0.05～3mm、特に0.05～1.5mmに粗粉碎される。粗粉碎工程にはブラウンミルあるいは水素粉碎が用いられ、ストリップキャストにより作製された合金の場合は水素粉碎が好ましい。粗粉は、例えば高圧窒素を用いたジェットミルにより通常0.2～30 $\mu m$ 、特に0.5～20 $\mu m$ に微粉碎される。微粉末は磁界中圧縮成形機で成形され、焼結炉に投入される。焼結は真空あるいは不活性ガス雰囲気中、通常900～1,250℃、特に1,000～1,100℃で行われる。

【0015】

ここで得られた焼結磁石は、正方晶 $R_2Fe_{14}B$ 化合物を主相として60～99体積%、特に好ましくは80～98体積%含有し、残部は0.5～20体積%の $R$ に富む相、0～10体積%の $B$ に富む相及び不可避免の不純物により生成した炭化物、窒化物、酸化物、

水酸化物のうち少なくとも1種あるいはこれらの混合物又は複合物からなる。

【0016】

得られた焼結ブロックは所定形状に研削される。本発明において、磁石表面に存在させた $R^2$ の酸化物、 $R^3$ のフッ化物、 $R^4$ の酸フッ化物から選ばれる1種又は2種以上からなる粉末から磁石体に吸収される $R^2$ 、 $R^3$ 又は $R^4$ の量は磁石体の比表面積が大きい、即ち寸法が小さいほど多くなるので、上記形状の最大部の寸法は20mm以下で且つ磁気異方性化した方向の寸法が2mm以下であることが好ましい。より好ましくは磁気異方性化した方向の寸法が1mm以下である。

【0017】

研削加工された磁石体表面には $R^2$ の酸化物、 $R^3$ のフッ化物、 $R^4$ の酸フッ化物から選ばれる1種又は2種以上からなる粉末を存在させる。なお、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ はY及びScを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上で、20原子%以上、特に40原子%以上のDy又はTbを含むことが好ましい。磁石表面空間における粉末による占有率は高いほど吸収される $R^2$ 、 $R^3$ 又は $R^4$ 量が多くなるので、本発明における効果を達成させるために、上記占有率は、磁石表面から距離1mm以内の磁石を取り囲む空間内での平均的な値で10容積%以上、好ましくは40容積%以上である。粉末を存在させる方法（粉末処理方法）としては、例えば、 $R^2$ の酸化物、 $R^3$ のフッ化物、 $R^4$ の酸フッ化物から選ばれる1種又は2種以上からなる微粉末を水あるいは有機溶剤に分散させ、このスラリーに磁石体を浸した後に熱風や真空により乾燥させる、あるいは自然乾燥させる方法が挙げられる。この他にスプレーによる塗布等も可能である。いずれの具体的手法にせよ、非常に簡便に且つ大量に処理できることが特徴と言える。上記微粉末の粒子径は粉末の $R^2$ 、 $R^3$ 又は $R^4$ 成分が磁石に吸収される際の反応性に影響を与え、粒子が小さいほど反応にあずかる接触面積が増大する。本発明における効果を達成させるためには、存在させる粉末の平均粒子径は100 $\mu$ m以下、好ましくは10 $\mu$ m以下が望ましい。なお、この平均粒子径は、例えばレーザー回折法などによる粒度分布測定装置等を用いて質量平均値 $D_{50}$ （即ち、累積質量が50%となるときの粒子径又はメジアン径）などとして求めることができる。

【0018】

本発明における $R^2$ の酸化物、 $R^3$ のフッ化物、 $R^4$ の酸フッ化物とは、好ましくはそれぞれ $R^2_2O_3$ 、 $R^3F_3$ 、 $R^4OF$ であるが、これ以外の $R^2O_n$ 、 $R^3F_n$ 、 $R^4O_mF_n$ （ $m$ 、 $n$ は任意の正数）や、金属元素により $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ の一部を置換したあるいは安定化されたもの等、本発明の効果を達成することができる $R^2$ と酸素を含む酸化物、 $R^3$ とフッ素を含むフッ化物、 $R^4$ と酸素とフッ素を含む酸フッ化物を指す。

【0019】

$R^2$ の酸化物、 $R^3$ のフッ化物、 $R^4$ の酸フッ化物、あるいはこれらの混合物からなる粉末を磁石表面に存在させた状態で、磁石と粉末は真空あるいはアルゴン（Ar）、ヘリウム（He）等の不活性ガス雰囲気中で熱処理される（以後、この処理を吸収処理と称する）。吸収処理温度は磁石体の焼結温度以下である。処理温度の限定理由は以下のとおりである。

【0020】

即ち、当該焼結磁石の焼結温度（ $T_s$ ℃と称する）より高い温度で処理すると、（1）焼結磁石の組織が変質し、高い磁気特性が得られなくなる、（2）熱変形により加工寸法が維持できなくなる、（3）拡散させたRが磁石の結晶粒界面だけでなく内部にまで拡散してしまい残留磁束密度が低下する、等の問題が生じるために、処理温度は焼結温度以下、好ましくは（ $T_s - 10$ ）℃以下とする。なお、温度の下限は適宜選定されるが、通常350℃以上である。吸収処理時間は1分～10時間である。1分未満では吸収処理が完了せず、10時間を超えると、焼結磁石の組織が変質する、不可避免的な酸化や成分の蒸発が磁気特性に悪い影響を与えるといった問題が生じる。より好ましくは5分～8時間、特に10分～6時間である。

【0021】



以上のような吸収処理により、磁石内の $R^1$ に富む粒界相成分に、磁石表面に存在させた粉末に含まれていた $R^2$ 、 $R^3$ 又は $R^4$ が濃化し、 $R^1$ -Fe-B系焼結磁石の保磁力が効率的に増大される。

#### 【0022】

上記吸収処理において、容器に投入された磁石は粉末に覆われ、磁石同士は離れて存在するので、高温での熱処理であるにもかかわらず吸収処理後に磁石同士が溶着することがない。更に、粉末も熱処理後に磁石に固着することもないため、容器に大量に磁石を投入して処理することが可能であり、本発明による製造方法は生産性にも優れていることがわかる。

#### 【0023】

また、吸収処理後、時効処理を施すことが好ましい。この時効処理としては、吸収処理温度未満、好ましくは $200^{\circ}\text{C}$ 以上で吸収処理温度より $10^{\circ}\text{C}$ 低い温度以下、更に好ましくは $350^{\circ}\text{C}$ 以上で吸収処理温度より $10^{\circ}\text{C}$ 低い温度以下であることが望ましい。また、その雰囲気は真空あるいはAr、He等の不活性ガス中であることが好ましい。時効処理の時間は1分～10時間、好ましくは10分～5時間、特に30分～2時間である。

#### 【0024】

なお、上述した焼結磁石体の研削加工時において、研削加工機の冷却液に水系のものをを用いる、あるいは加工時に研削面が高温に曝される場合、被研削面に酸化膜が生じ易く、この酸化膜が粉末から磁石体への $R^2$ 、 $R^3$ 又は $R^4$ 成分の吸収反応を妨げることがある。このような場合には、アルカリ、酸あるいは有機溶剤のいずれか1種以上を用いて洗浄する、あるいはショットブラストを施して、その酸化膜を除去することで適切な吸収処理ができる。

#### 【0025】

アルカリとしては、ピロリン酸カリウム、ピロリン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、クエン酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、シュウ酸カリウム、シュウ酸ナトリウム等、酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、クエン酸、酒石酸等、有機溶剤としては、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどを使用することができる。この場合、上記アルカリや酸は、磁石体を浸食しない、適宜濃度の水溶液として使用することができる。

また、上記吸収処理あるいはそれに続く時効処理を施した磁石に対して、アルカリ、酸あるいは有機溶剤のいずれか1種以上により洗浄したり、実用形状に研削することもできる。更には、かかる吸収処理、時効処理、洗浄又は研削後にメッキ又は塗装を施すこともできる。

#### 【0026】

以上のようにして得られた永久磁石材料は、保磁力の増大した高性能な小型あるいは薄型の永久磁石として用いることができる。

#### 【実施例】

#### 【0027】

以下、本発明の具体的態様について実施例をもって詳述するが、本発明の内容はこれに限定されるものではない。なお、下記例で、酸化Dy又はフッ化Dyによる磁石表面空間の占有率は、粉末処理後の磁石質量増と粉末物質の真密度より算出した。

#### 【0028】

##### 〔実施例1、比較例1、2〕

純度99質量%以上のNd、Co、Al、Feメタルとフェロボロンを所定量秤量してAr雰囲気中で高周波溶解し、この合金溶湯をAr雰囲気中で銅製単ロールに注湯するストリップキャスト法により薄板状の合金とした。得られた合金の組成は、Ndが13.5原子%、Coが1.0原子%、Alが0.5原子%、Bが5.8原子%、Feが残部であり、これを合金Aと称する。合金Aに水素を吸蔵させた後、真空排気を行いながら $500^{\circ}\text{C}$ まで加熱して部分的に水素を放出させる、いわゆる水素粉碎により30メッシュ以下の粗粉とした。更に純度99質量%以上のNd、Tb、Fe、Co、Al、Cuメタルとフ

エロボロンを所定量秤量し、Ar 雰囲気中で高周波溶解した後、鑄造した。得られた合金の組成は、Nd が 20 原子%、Tb が 10 原子%、Fe が 24 原子%、B が 6 原子%、Al が 1 原子%、Cu が 2 原子%、Co が残部であり、これを合金 B と称する。合金 B は窒素雰囲気中、ブラウンミルを用いて 30 メッシュ以下に粗粉碎された。

#### 【0029】

続いて、合金 A 粉末を 90 質量%、合金 B 粉末を 10 質量% 秤量して、窒素置換した V ブレンダー中で 30 分間混合した。この混合粉末は、高圧窒素ガスを用いたジェットミルにて、粉末の質量中位粒径  $4\ \mu\text{m}$  に微粉碎した。得られた混合微粉末を窒素雰囲気下 15 kOe の磁界中で配向させながら、約  $1\ \text{ton}/\text{cm}^2$  の圧力で成形した。次いで、この成形体は Ar 雰囲気中の焼結炉内に投入され、1,060℃で 2 時間焼結し、10 mm × 20 mm × 厚み 15 mm 寸法の磁石ブロックを作製した。磁石ブロックはダイヤモンドカッターにより 4 mm × 4 mm × 磁気異方性化した方向 0.5 mm に全面研削加工された。

研削加工された磁石体をアルカリ溶液で洗浄した後、酸洗浄して乾燥させた。各洗浄の前後には純水による洗浄工程が含まれている。

#### 【0030】

次に、平均粒子径が  $1\ \mu\text{m}$  の酸化ディスプレイシウム粉末を質量分率 50% でエタノールと混合し、これに超音波を印加しながら磁石体を 1 分間浸した。引き上げた磁石は直ちに熱風により乾燥させた。この時の酸化ディスプレイシウムによる磁石表面空間の占有率は 50 容積% であった。これに Ar 雰囲気中 900℃で 1 時間という条件で吸収処理を施し、更に 500℃で 1 時間時効処理して急冷することで、磁石体を得た。これを磁石体 M1 と称する。比較のために熱処理のみを施した磁石体も作製した。これを P1 と称する。

#### 【0031】

磁石体 M1、P1 の減磁曲線をそれぞれ曲線 H1、曲線 K1 として図 1 に示し、これらの磁気特性を表 1 に示した。ディスプレイシウムの吸収処理を施していない磁石 (P1) の保磁力に対して、本発明による磁石は  $400\ \text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$  の保磁力増大が認められる。また、残留磁束密度の低下は認められなかった。

#### 【0032】

更に比較例 2 として、前述の合金 A の Nd の一部を Dy で置換した以外は実施例 1 と同様な組成合金を用いて吸収処理を行わずに焼結体磁石を作製し、 $400\ \text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$  の保磁力増大を図ったところ、残留磁束密度は 40 mT 低下した。この磁石体 P2 の磁気特性を表 1 に併記する。

#### 【0033】

##### 〔実施例 2〕

実施例 1 と同様な方法で 4 mm × 4 mm × 0.5 mm の磁石体を作製した。

平均粒子径が  $10\ \mu\text{m}$  のフッ化ディスプレイシウム粉末を質量分率 50% でエタノールと混合し、これに超音波を印加しながら磁石体を 1 分間浸した。引き上げた磁石は直ちに熱風により乾燥させた。この時のフッ化ディスプレイシウムによる磁石表面空間の占有率は 45 容積% であった。これに Ar 雰囲気中 900℃で 1 時間という条件で吸収処理を施し、更に 500℃で 1 時間時効処理して急冷することで、磁石体を得た。これを磁石体 M2 と称する。

#### 【0034】

磁石体 M2 の磁気特性を表 1 に併記する。ディスプレイシウムの吸収処理を施していない磁石 (P1) の保磁力に対して本発明による磁石は  $500\ \text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$  の保磁力増大が認められる。また、残留磁束密度の低下は 5 mT であった。

#### 【0035】

EPMA (Electron Probe Micro Analysis) による磁石体 M2、P1 の Dy 濃度分布を図 2 に示す。磁石原料合金には Dy は含まれていないため、P1 では Dy の存在を示す明るいコントラストは認められない。一方、本発明のフッ化ディスプレイシウムを用いて吸収処理した磁石 M2 では結晶粒界にのみ Dy が濃化している。この Dy の分布により、残留磁束密度の低下を最小限に抑えながら保磁力を増大させ

ることが可能となったことが確認された。

【0036】

【表1】

		Br [T]	HcJ [kAm <sup>-1</sup> ]	(BH) <sub>max</sub> [kJm <sup>-3</sup> ]
実施例 1	M1	1.420	1,400	395
実施例 2	M2	1.415	1,500	390
比較例 1	P1	1.420	1,000	395
比較例 2	P2	1.380	1,400	375

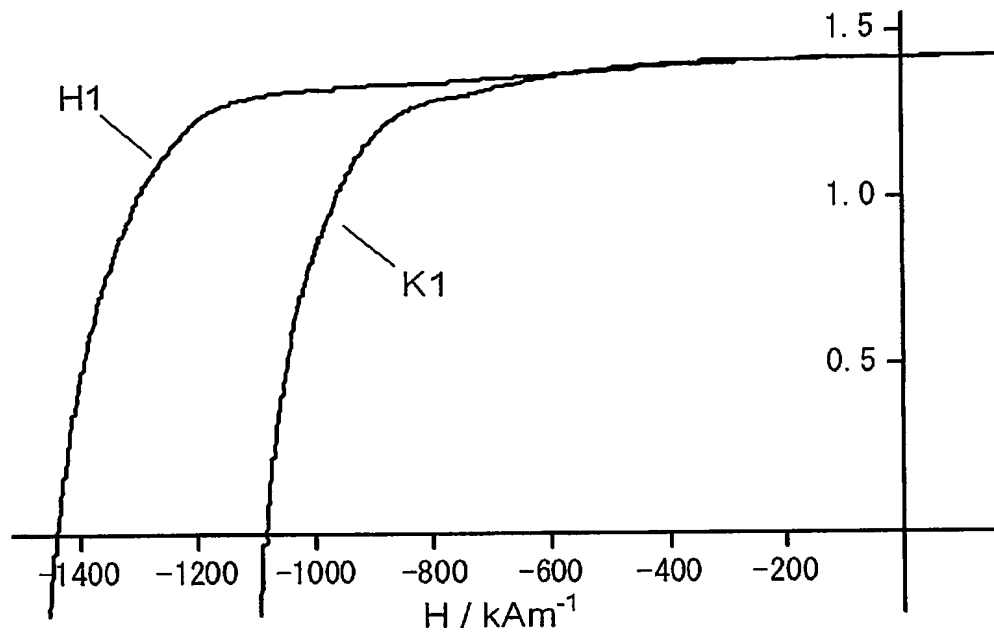
【図面の簡単な説明】

【0037】

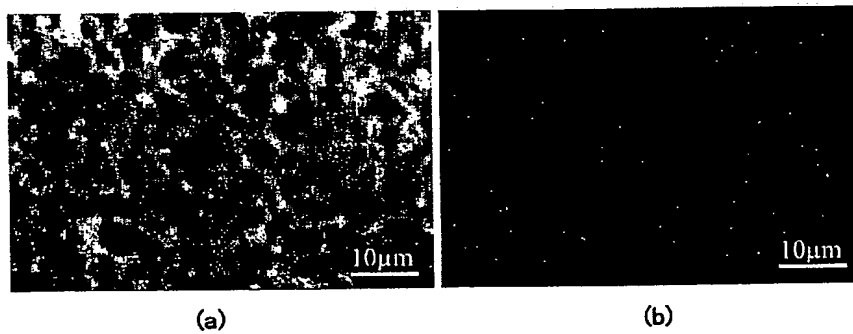
【図1】本発明により作製された磁石体M1の減磁曲線（曲線H1）及び研削加工と熱処理のみの磁石体P1の減磁曲線（曲線K1）を示したグラフである。

【図2】本発明により作製された磁石体M2のDy濃度分布（a）及び研削加工と熱処理のみの磁石体P1のDy濃度分布（b）を示したEPMA測定結果である。

【書類名】図面  
【図1】



【図2】



## 【書類名】要約書

## 【要約】

【解決手段】  $R^1$ -Fe-B系組成 ( $R^1$ はY及びScを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上) からなる焼結磁石体を、最大部の寸法が20mm以下で磁気異方性化した方向の寸法が2mm以下に加工された形状に形成し、 $R^2$ の酸化物、 $R^3$ のフッ化物、 $R^4$ の酸フッ化物から選ばれ ( $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ はY及びScを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上)、平均粒子径が $100\mu\text{m}$ 以下の粉末を上記加工磁石の表面から距離1mm以内の磁石を取り囲む空間内に占有率10%以上で存在させ、上記加工磁石の焼結温度以下の温度で真空又は不活性ガス中において1分～10時間の熱処理を施し、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ の1種又は2種以上を当該磁石に吸収させる希土類永久磁石材料の製造方法。

【効果】 本発明によれば、高い残留磁束密度と高い保磁力を有する高性能な小型あるいは薄型の永久磁石を高い生産性を持って提供することができる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 3 0 4 5 4 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 0 6 0 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

氏 名

信越化学工業株式会社